

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ASAHINA, Sohta
NS Building
2-22, Tanimachi 2-chome
Chuo-ku
Osaka-shi
Osaka 540-0012
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 20 October 2000 (20.10.00)	
Applicant's or agent's file reference FP-6601PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/03877	International filing date (day/month/year) 15 June 2000 (15.06.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 21 June 1999 (21.06.99)
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
21 June 1999 (21.06.99)	11/174628	JP	04 Augu 2000 (04.08.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Susumu Kubo

Telephone No. (41-22) 338.83.38

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PGT/JP00/03877

15.06.00 04 JUN 2000 113

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 6月21日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第174628号

出願人
Applicant(s):

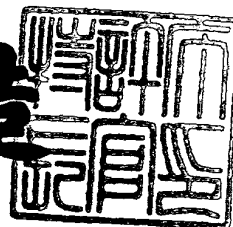
ダイキン工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3057413

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-11463

【提出日】 平成11年 6月21日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08J 5/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 田中 宏幸

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 長谷川 雅典

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 野口 剛

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 東野 克彦

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 西村 洋介

【特許出願人】

 【識別番号】 000002853

 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 架橋性エラストマー組成物および該組成物から製造される成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 架橋性エラストマー成分と酸化ケイ素微粒子を含む架橋性エラストマー組成物であって、該酸化ケイ素微粒子がその表面に 100×10^{19} 個 / g 以下の水酸基をもち、かつ平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下である酸化ケイ素微粒子である組成物。

【請求項 2】 架橋性エラストマー成分と酸化ケイ素微粒子を含む架橋性エラストマー組成物であって、該酸化ケイ素微粒子のジオクチルフタレート吸着量が $8 \mu\text{g} / \text{g}$ 酸化ケイ素以下であり、かつ平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下である酸化ケイ素微粒子である組成物。

【請求項 3】 酸化ケイ素微粒子の平均粒子径が $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ である請求項 1 または 2 記載の架橋性エラストマー組成物。

【請求項 4】 酸化ケイ素微粒子が無定形シリカである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。

【請求項 5】 酸化ケイ素微粒子がフッ化水素酸で表面処理されたものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。

【請求項 6】 酸化ケイ素微粒子がシランカップリング剤で表面処理されたものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。

【請求項 7】 架橋性エラストマー成分 100 重量部に対して、前記酸化ケイ素微粒子が 1 ～ 150 重量部配合されてなる請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。

【請求項 8】 架橋性エラストマー成分 100 重量部に対して有機過酸化物を $0.05 \sim 10$ 重量部、架橋助剤を $0.1 \sim 10$ 重量部および前記酸化ケイ素微粒子を 1 ～ 150 重量部含む請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。

【請求項 9】 架橋性エラストマー成分がフッ素系エラストマーである請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。

【請求項 1 0】 フッ素系エラストマーがパーフルオロ系エラストマーである請求項 9 記載の架橋性エラストマー組成物。

【請求項 1 1】 請求項 1～1 0 のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物を架橋成形して得られる成形品。

【請求項 1 2】 2 0 0℃で 1 5 分間加熱したときに発生するジオクルフタレートガスの量が 3 p p b 以下である請求項 1 1 記載の成形品。

【請求項 1 3】 半導体製造装置に用いる請求項 1 1 または 1 2 記載の成形品。

【請求項 1 4】 半導体製造装置の封止のために用いるシール材である請求項 1 3 記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造装置に用いる、たとえばそれらの封止に用いるシール材など成形品を提供し得るクリーンな酸化ケイ素微粒子配合架橋性エラストマー組成物、およびそれから得られる機械的強度に優れかつアウトガス量が低減化された成形品に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体素子の製造には極めて高いクリーンさが要求されており、クリーンさの要請は半導体製造工程の管理に止まらず、製造装置自体はもとより、その部品にまで及んでいる。半導体製造装置用の部品は装置に組み込んでから洗浄などでクリーン化できる程度は限られおり、組み込む以前に高度にクリーン化されていることが要求される。半導体の製造において半導体製造装置用の部品を汚染源とする汚染は種々のものがあげられるが、たとえば部品から発生または脱落するパーティクルと呼ばれる微粒子、部品の材料の分解や変質によって雰囲気ガス中に混入する不純物ガス（アウトガス）などは、特に半導体素子の微細なエッチング処理などに影響を与えている。

【0 0 0 3】

本発明が特に好適に適用できる半導体製造装置用のシール材などの成形品も同様であり、本出願人はシール材自体の高クリーン化を成形後のシール材に特殊な洗浄方法などを施すことにより達成している（特願平10-77781号、特願平10-161988号各明細書）。

【0004】

ところでこの種のシール材はゴムなどの架橋性エラストマー組成物を架橋成形して作製されており、圧縮永久歪みなどの機械的特性を改善するために組成物に金属酸化物フィラーが充填されることがある。このようなフィラーとして白色度を高め、プラズマ耐性などの改善のため、酸化チタンやシリカ（ホワイトカーボン）などが配合されることがある（特許第2858198号公報、特許第2783576号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

金属酸化物がフィラーとして配合されたシール材などの成形品をクリーン化、特に不純物金属を除去する方法としては前記した成形後のシール材を酸などで洗浄し不純物金属を抽出する方法と、酸洗浄しクリーン化したフィラーを配合する方法が考えられる。この場合フィラーを配合した後エラストマー組成物を架橋成形しなければならない。ところが従来の酸洗浄して得られるフィラーを用いると、架橋法として一般的な過酸化物架橋ができなかった。すなわち過酸化物架橋を行なおうとすると架橋阻害が生じて成形加工性を損うばかりか、圧縮永久歪み、引張強度、モジュラスといった成形品特性に悪影響を与えるものがある。

【0006】

また、半導体の製造工程において酸素プラズマアッシングなどのドライ工程が施されることがある。そのドライプロセスにおいて、エラストマー製の成形部品からパーティクル（不純物微粒子）が発生することがあり、これも汚染源として排除しなければならない。

【0007】

特にシリカを使用する場合は圧縮永久歪みが低下するが、この点を改善するため、前記特許第2783576号公報では4～5重量%水分散液でのpHが9～

1 2 である超微粒子ホワイトカーボンを使用している。

【0 0 0 8】

また前記特許第 2 8 5 8 1 9 8 号公報には、前記ドライプロセスで発生するパーティクル量を低減化させる目的で、シリカとカーボンブラックの併用を提案している。ここで提案されているシリカは平均粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の乾式シリカである。

【0 0 0 9】

ところでその後の研究の結果、問題となるアウトガスの中にジオクチルフタレート (DOP) が多く存在していることが判明した。この DOP はたとえばプラスチックの可塑剤として多量に使用されており、通常の生活環境でも多量に存在している化合物である。

【0 0 1 0】

この点に関し、特許第 2 7 8 3 5 7 6 号公報記載の組成物ではアウトガス中に高濃度で DOP を含んでいるという問題がある。

【0 0 1 1】

また特許第 2 8 5 8 1 9 8 号公報記載の組成物は平均粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ と大きいため、パーティクルとなった場合、 64 Mbit の半導体での $0.3 \sim 0.35 \mu\text{m}$ という標準線幅のパターンではパターン欠陥を引き起こすことがあるという問題がある。

【0 0 1 2】

本発明は、酸化ケイ素微粒子を配合した架橋性エラストマー組成物であっても、機械的強度、特に引張強度に優れ、しかもアウトガス量（特に DOP や水分）が低減され、さらにパーティクルの発生を低減した組成物を提供することを目的とする。

【0 0 1 3】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、架橋性エラストマー成分と酸化ケイ素微粒子を含む架橋性エラストマー組成物であって、該酸化ケイ素微粒子がその表面に 100×10^{19} 個/g 以下、さらに好ましくは 90×10^{19} 個/g 以下の水酸基をもち、かつ平

均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ である酸化ケイ素微粒子である組成物に関する。

【0014】

なお、酸化ケイ素微粒子の表面に存在する水酸基の量は、後述する方法により、高温で加熱したときの脱水量から算出することができる。

【0015】

また別の観点から本発明は、架橋性エラストマー成分と酸化ケイ素微粒子を含む架橋性エラストマー組成物であって、該酸化ケイ素微粒子のジオクチルフタレート吸着量が $8 \mu\text{g/g}$ 酸化ケイ素以下、好ましくは $5 \mu\text{g/g}$ 酸化ケイ素以下であり、かつ平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ である酸化ケイ素微粒子である組成物に関する。

【0016】

本発明の組成物は、架橋性エラストマー成分 100 重量部（以下、「部」という）に対して、前記酸化ケイ素微粒子が 1～150 部配合されてなるものが好ましく、また架橋性エラストマー成分 100 部に対して有機過酸化物を 0.05～10 部、架橋助剤を 0.1～10 部および前記酸化ケイ素微粒子を 1～150 部含む態様をとることもできる。

【0017】

架橋性エラストマー成分としてはフッ素系エラストマー、特にパーフルオロ系エラストマーが好ましい。

【0018】

本発明は、さらに前記の架橋性エラストマー組成物を架橋成形して得られる成形品、特に半導体製造装置の封止のために用いるシール材などの半導体製造装置に用いる成形品に関する。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する酸化ケイ素微粒子はまず、その表面に水酸基を 100×10^{19} 個/g 以下、好ましくは 90×10^{19} 個/g 以下、さらに好ましくは 80×10^{19} 個/g 以下有するものである。酸化ケイ素微粒子の表面の水酸基が少ないと

空気中の水分およびDOPの吸着を低減化でき、成形品に加工し半導体製造装置の部品とした場合、アウトガスとなる水蒸気やDOPの発生を低減化できる。

【0020】

このような低水酸基含量で低DOP吸着量の酸化ケイ素微粒子としては、シリカ微粒子または合成石英シリカ微粒子などをそのまま、あるいはフッ化水素酸で表面処理するかシランカップリング剤で表面処理することによって得られる。

【0021】

シリカ微粒子としては、たとえば乾式シリカ、フュームドシリカ、湿式シリカなどがあげられるが、本発明においては、アウトガスの発生が少ない点から乾式シリカ、フュームドシリカが好ましい。

【0022】

合成石英シリカ微粒子としては、たとえば熔融石英シリカ、合成石英シリカ、結晶性石英シリカなどがあげられる。

【0023】

形状としては無定形でも真球状でもよい。

【0024】

フッ化水素酸での処理は、たとえば0.01%希フッ酸に30分間程度浸漬後、超純水洗浄を行ない、ついで窒素ガスなどの有機物を含まない不活性ガス中で乾燥することによって行なえばよい。

【0025】

またシランカップリング剤での表面処理は常法でよい。好ましいシランカップリング剤としては、たとえばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン類、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン類のほか、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジクロロシランなどがあげられ、特に過酸化物架橋を行なう場合はビニルシラン系シランカップリング剤での処理が補強性が高く、パーティクルとして脱落することが少ない点から好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明の酸化ケイ素微粒子の平均粒子径は $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ である。従来は前記特許第 2 8 5 8 1 9 8 号公報に記載されているように粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上のものが使用されている。これは粒子径が小さくなれば微粒子はもとより、架橋性組成物の取扱い性がわるくなるからである。本発明では、架橋性エラストマー組成物の取扱い性（混練性など）が低下しない。

【 0 0 2 7 】

特に平均粒子径が $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 程度のものを用いるときは、たとえば線間距離（線幅）が $0.2 \mu\text{m}$ のパターンを半導体素子に描画する場合でも結線が生じない（線間が埋まらない）。

【 0 0 2 8 】

酸化ケイ素微粒子の pH は酸性ないし中性（ $\text{pH} 3.0$ 以上で 9.0 未満）、特に酸性（ $\text{pH} 3.0 \sim 6.0$ ）にすることが、表面水酸基密度を低減することから好ましい。この点、前記特許第 2 7 8 3 5 7 6 号公報記載の組成物で使用されているシリカは pH が 9 以上と高く、表面に水酸基を多量に有しているため DOP を容易に吸着し、その結果、アウトガス中に高濃度で DOP 放出するものと考えられる。

【 0 0 2 9 】

なお極めてクリーンな成形品が要求される半導体製造装置用の部品に使用する場合、酸化ケイ素微粒子はケイ素以外の不純物金属の含有量が 10ppm 以下、好ましくは 5ppm 以下に調製することが好ましい。

【 0 0 3 0 】

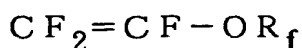
エラストマー成分としては特に限定されないが、半導体製造装置用のシール材の製造原料として使用する場合はフッ素系エラストマーおよびシリコン系エラストマーが好ましい。

【 0 0 3 1 】

フッ素系エラストマーとしては、たとえばつぎのものがあげられる。

【 0 0 3 2 】

テトラフルオロエチレン $40 \sim 90$ モル％、式（1）：



(式中、 R_f は炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基、または炭素数 3～12 でかつ酸素原子を 1～3 個含むパーフルオロアルキル (ポリ) エーテル基) で表されるパーフルオロビニルエーテル 10～60 モル%、および硬化部位を与える単量体 0～5 モル%からなるパーフルオロ系エラストマー。

【0033】

ビニリデンフルオリド 30～90 モル%、ヘキサフルオロプロピレン 15～40 モル%、テトラフルオロエチレン 0～30 モル%からなるビニリデンフルオリド系エラストマー。

【0034】

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、テトラフルオロエチレン 40～90 モル%、式 (1) :



(式中、 R_f は炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基、または炭素数 3～12 でかつ酸素原子を 1～3 個含むパーフルオロアルキル (ポリ) エーテル基) で表されるパーフルオロビニルエーテル 10～60 モル%、および硬化部位を与える単量体 0～5 モル%からなり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、テトラフルオロエチレン 85～100 モル%、式 (2) :



(式中、 R_f^1 は CF_3 または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基)) 0～15 モル%からなるパーフルオロ系熱可塑性エラストマー。

【0035】

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、ビニリデンフルオリド 45～85 モル%とこのビニリデンフルオリドと共重合可能な少なくとも一種の他の単量体とからそれぞれ誘導された繰り返し単位を含む非パーフルオロ系熱可塑性エラ

ストマー。ここで他の単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、フッ化ビニル、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどがあげられる。

【 0 0 3 6 】

ジヨウ素化合物の存在下にラジカル重合により得られる、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位 0. 0 0 5 ~ 1. 5 モル%、ビニリデンフルオライド単位 4 0 ~ 9 0 モル%およびパーフルオロ（メチルビニルエーテル） 3 ~ 3 5 モル%（場合により 2 5 モル%までのヘキサフルオロプロピレン単位および／または 4 0 モル%までのテトラフルオロエチレン単位を含んでもよい）からなる耐寒性含フッ素エラストマー（特開平 8 - 1 5 7 5 3 号公報）。

【 0 0 3 7 】

テトラフルオロエチレンとプロピレンとの共重合体（米国特許第 3, 4 6 7, 6 3 5 号明細書）など。

【 0 0 3 8 】

シリコーン系エラストマーとしては、たとえばシリコーンゴム、フルオロシリコーンゴムなどが好ましい。

【 0 0 3 9 】

エラストマー組成物は所望の製品の形状に架橋成形される。架橋方法は過酸化物架橋が一般的であるが、その他公知の架橋方法、たとえばニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、有機スズ化合物によりトリアジン環を形成させるトリアジン架橋系（たとえば特開昭 5 8 - 1 5 2 0 4 1 号公報参照）、同じくニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、ビスアミノフェノールによりオキサゾール環を形成させるオキサゾール架橋系（たとえば、特開昭 5 9 - 1 0 9 5 4 6 号公報参照）、テトラアミン化合物によりイミダゾール環を形成させるイミダゾール架橋系（たとえば、特開昭 5 9 - 1 0 9 5 4 6 号公報参照）、ビスアミノチオフェノールによりチアゾール環を形

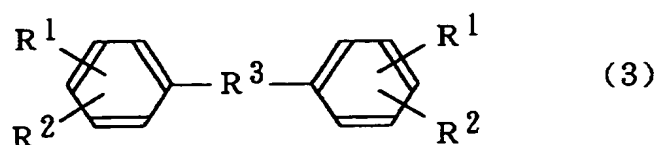
成させるチアゾール架橋系（たとえば、特開平 8 - 1 0 4 7 8 9 号公報参照）などの方法があり、また、放射線架橋、電子線架橋などの方法でもよい。

【 0 0 4 0 】

オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用する架橋剤としては、たとえば式（3）：

【 0 0 4 1 】

【化 1】

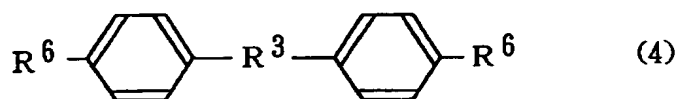


【 0 0 4 2 】

（式中、 R^3 は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基、炭素数 1 ～ 1 0 のパーフルオロアルキレン基または単結合手であり、 R^1 および R^2 は一方が $-\text{NH}_2$ であり他方が $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ または $-\text{SH}$ 、好ましくは R^1 および R^2 のいずれも $-\text{NH}_2$ である）で示されるビスジアミノフェニル系架橋剤、ビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤、式（4）：

【 0 0 4 3 】

【化 2】



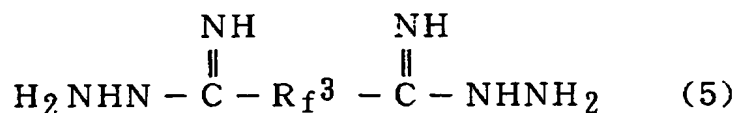
（式中、 R^3 は前記と同じ、 R^6 は $-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NHNH}_3 \end{matrix}$
または $-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$ ）

【 0 0 4 4 】

で示されるビスアミドラゾン系架橋剤、式（5）または（6）：

【 0 0 4 5 】

【化 3】

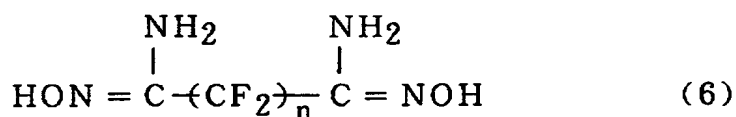


【0046】

(式中、 R_f^3 は炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基)、

【0047】

【化 4】



【0048】

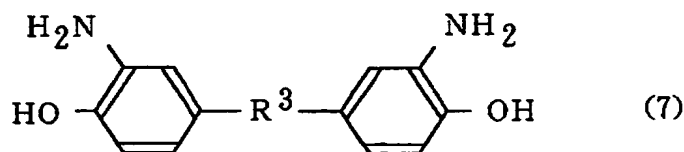
(式中、 n は1～10の整数)で示されるビスアミドキシム系架橋剤などがあげられる。これらのビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤またはビスジアミノフェニル系架橋剤などは従来ニトリル基を架橋点とする架橋系に使用していたものであるが、カルボキシル基およびアルコキシカルボニル基とも反応するので、これらの官能基を架橋点とする架橋系にもオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環を形成し、架橋物を与える。

【0049】

特に好ましい架橋剤としては複数個の3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル基、3-アミノ-4-メルカプトフェニル基または式(7)：

【0050】

【化 5】



【0051】

(式中、 R^3 は前記と同じ)で示される3,4-ジアミノフェニル基を有する化

化合物があげられ、具体的には、たとえば 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (一般名: ビス (アミノフェノール) AF)、2, 2-ビス (3-アミノ-4-メルカプトフェニル) ヘキサフルオロプロパン、テトラアミノベンゼン、ビス-3, 4-ジアミノフェニルメタン、ビス-3, 4-ジアミノフェニルエーテル、2, 2-ビス (3, 4-ジアミノフェニル) ヘキサフルオロプロパンなどである。

【0052】

架橋剤の配合量は、好ましくはエラストマー 100 部に対して 0.1~10 部である。

【0053】

過酸化物架橋を行なう場合、有機過酸化物としては、加硫温度条件下でパーオキシラジカルを発生する公知有機過酸化物ならいずれでもよく、好ましい有機過酸化物は、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、1, 1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロキシパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、 α, α' -ビス (*t*-ブチルパーオキシ)-*p*-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゼン、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどである。

【0054】

有機過酸化物の含有量は、フッ素系エラストマー 100 部あたり、通常 0.05~10 部、好ましくは 1~5 部である。

【0055】

有機過酸化物の含有量が 0.05 部より少ないと、フッ素系エラストマーが充分架橋されず、一方 10 部を超えると、架橋物の物性を悪化させる。

【0056】

かかる過酸化物架橋において多官能性共架橋剤などの架橋助剤を用いることが

できる。使用する多官能性共架橋剤としては、フッ素系エラストマーの過酸化物架橋において有機過酸化物と共に用いられる多官能性共架橋剤が使用でき、たとえばトリアリルシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホルマール、トリアリルホスフェート、トリアリルトリメリテート、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミド、トリス（ジアリルアミン） - S - トリアジン、亜リン酸トリアリル、N, N - ジアリルアクリルアミド、1, 6 - ジビニルドデカフルオロヘキサンに代表されるビスオレフィンなどがあげられる。

【0057】

また、トリアリルイソシアヌレートの3つのアリル基の中の水素原子の一部をより耐熱性の高いフッ素原子に置き換えた含フッ素トリアリルイソシアヌレートなども好適にあげられる（米国特許第4, 320, 216号明細書、WO98/00407パンフレット、Klenovich, S. V. ら、Zh. Prikl, Khim. (Leningrad) (1987, 60 (3), 656-8) 参照）。

【0058】

架橋助剤の含有量は、フッ素系エラストマー100部当たり、通常0.1～10部、好ましくは0.5～5部である。

【0059】

そのほか、加工助剤、内添離型剤などを配合してもよい。過酸化物架橋は常法により行なうことができ、従来のような架橋阻害は生じない。

【0060】

本発明の成形品を、たとえば前記した特願平10-77781号明細書記載の特殊な洗浄法、すなわち超純水により洗浄する方法、洗浄温度で液状のクリーンな有機化合物や無機水溶液により洗浄する方法、乾式エッチング洗浄する方法、抽出洗浄する方法にしたがって処理することにより極めて高度にクリーン化され、しかもアウトガス量が少なく耐プラズマ性に優れた半導体製造装置用の成形品が得られる。

【0061】

本発明の成形品は、アウトガス量が少なく、特に200℃で15分間加熱したときのDOPの発生量を3ppb以下、さらには1ppb以下にすることができる。

【0062】

本発明の架橋性エラストマー組成物は半導体製造装置用の成形品、特に高度なクリーンさが要求される半導体製造装置の封止用のシール材の製造に好適に使用できる。シール材としてはOリング、角リング、ガスケット、パッキン、オイルシール、ベアリングシール、リップシールなどがあげられる。

【0063】

そのほか、各種のエラストマー製品、たとえばダイヤフラム、チューブ、ホース、各種ゴムロールなどとしても使用できる。また、コーティング用材料、ライニング用材料としても使用できる。

【0064】

なお、本発明でいう半導体製造装置は、特に半導体を製造するための装置に限られるものではなく、広く、液晶パネルやプラズマパネルを製造するための装置など、高度なクリーン度が要求される半導体分野において用いられる製造装置全般を含むものである。

【0065】

具体的には、次のような半導体製造装置が例示される。

【0066】

(1) エッチング装置

ドライエッチング装置

プラズマエッチング装置

反応性イオンエッチング装置

反応性イオンビームエッチング装置

スパッタエッチング装置

イオンビームエッチング装置

ウェットエッチング装置

アッシング装置

【 0 0 6 7 】

(2) 洗浄装置

乾式エッチング洗浄装置

UV / O₃ 洗浄装置

イオンビーム洗浄装置

レーザービーム洗浄装置

プラズマ洗浄装置

ガスエッチング洗浄装置

抽出洗浄装置

ソックスレー抽出洗浄装置

高温高圧抽出洗浄装置

マイクロウェーブ抽出洗浄装置

超臨界抽出洗浄装置

【 0 0 6 8 】

(3) 露光装置

ステッパー

コータ・デベロッパ

【 0 0 6 9 】

(4) 研磨装置

CMP 装置

【 0 0 7 0 】

(5) 成膜装置

CVD 装置

スパッタリング装置

【 0 0 7 1 】

(6) 拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置

イオン注入装置

【0 0 7 2】

【実施例】

つぎに実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0 0 7 3】

実施例 1

テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体エラストマー 1 0 0 g に乾式無定形シリカ微粒子（（株）トクヤマ製の R E O L O S I L Q S - 1 0。比表面積 $1 4 0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0. 0 2 \mu \text{m}$ ） 1 0 g とパーヘキサ 2. 5 B（日本油脂工業（株）製） 1. 0 g とトリアリルイソシアヌレート（T A I C） 3. 0 g を混練して、本発明のエラストマー組成物を調製した。なお、酸化ケイ素微粒子の表面水酸基密度、D O P 吸着量および不純物金属含有量はつぎの方法で調べた。結果を表 1 に示す。

【0 0 7 4】

（表面水酸基密度）

予備処理として、酸化ケイ素微粒子を $1 5 0 ^\circ \text{C}$ で 1 時間加熱し、空気中から吸湿した水分を除く。この予備処理酸化ケイ素微粒子を 5 g 秤量し、これをさらに $1 2 0 0 \sim 1 5 0 0 ^\circ \text{C}$ にて重量減少がなくなるまで加熱して、重量減少量を調べる。

【0 0 7 5】

この重量減少量の結果に基づき、表面に存在する水酸基量（表面水酸基密度：個／g）をつぎの式にしたがって算出する。

表面水酸基密度（個／g）

$$= (\text{重量減少量} (\mu \text{g} / \text{g}) \div (\text{水の分子量} \times 1 0^6)) \times \text{アボガドロ数} \times 2$$

【0 0 7 6】

（D O P 吸着量）

アセトンで希釈した D O P 溶液中に酸化ケイ素微粒子を入れ、室温で 1 5 分間

放置したのち60℃で15分間加熱してアセトンを蒸発させ、DOPで強制汚染した酸化ケイ素微粒子を調製する。このDOP強制汚染酸化ケイ素微粒子をガラスチューブに入れ密封したのち200℃で15分間加熱し、発生したガスを冷却したトラップ管にて採取する。トラップされた物質を急加熱してガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製のGC-14A、カラム：（株）島津製作所製のUA-15）により分析する。得られたチャートのピーク面積から酸化ケイ素微粒子より放出されたDOPの量を算出する。

【0077】

この結果に基づき、つぎの式により個々の酸化ケイ素微粒子が吸着可能なDOP量（酸化ケイ素微粒子に強固に吸着したDOP量）を算出する。

$$\text{吸着可能なDOP量} (\mu\text{g/g}) = \text{強制汚染させたDOP量} (\mu\text{g/g}) - \text{放出されたDOP量} (\mu\text{g/g})$$

【0078】

（不純物金属含有量）

酸化ケイ素微粒子0.1gを白金ルツボに入れ温浴中で50%フッ酸5mlに分散溶解させた後、超純水で希釈する。この溶液を原子吸光度計（（株）日立製作所製のZ8000）により金属成分を原子吸光分析にて定量する。なお、検出対象金属は、Na、KおよびCuである。フィラー中の含有量は次式により求める。

【0079】

【数1】

$$\text{金属含有量 (重量\%)} = \frac{\text{溶液中の濃度 (重量\%)}}{\text{フィラーの重量 (g)}} \times \text{溶液重量 (g)}$$

【0080】

なお、併せて実施例2～4および比較例1～2で使用した酸化ケイ素微粒子の表面水酸基密度、DOP吸着量および不純物金属含有量も表1に示す。

【0081】

表1における酸化ケイ素微粒子はつぎのものである。

REOLOSIL QS-10 : (株) トクヤマ製の無定形シリカ微粒子

REOLOSIL QS-40 : (株) トクヤマ製の無定形シリカ微粒子

REOLOSIL DM-10 : (株) トクヤマ製の無定形シリカ微粒子

Cab-O-Sil M-7D : 東京材料製のフュームドシリカ微粒子

1-FX : (株) 龍森製の合成石英シリカ微粒子

【0082】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
酸化ケイ素微粒子	RELOSIL QS-10	RELOSIL DM-10	Cab-O-Sil M-7D	1-FX ビニルシラン	RELOSIL QS-40	1-FX
表面水酸基密度 (個/g)	70×10^{19}	6×10^{19}	1×10^{14}	3×10^{19}	190×10^{19}	150×10^{19}
DOP吸着量 ($\mu\text{g/g}$)	1.9	0.8	0.0	0.6	14.2	8.1
平均粒子径 (μm)	0.02	0.03	0.02	0.38	0.01	0.38
不純物金属含有量 (重量%)						
Na	0.5	0.02	2.0	0.07	0.3	0.2
K	0.05	0.01	0.1	0.01	0.04	0.03
Ca	0.1	0.08	0.5	0.02	0.2	0.04
Fe	0.3	0.3	0.2	0.1	0.3	0.05
Ni	0.005	0.0	0.09	0.0	0.02	0.0
Cu	0.0	0.0	0.01	0.003	0.0	0.0
Cr	0.02	0.01	0.04	0.0	0.05	0.0
Mg	0.007	0.01	0.01	0.0	0.01	0.002
Zn	0.07	0.06	0.1	0.03	0.06	0.05

【0083】

このエラストマー組成物を160℃10分間プレス架橋（一次架橋）し、ついで180℃4時間オープン架橋（二次架橋）してO-リング（AS-568A-214）を作製した。また、組成物についてJSR型キュラストメータII型（ジェイエスアール（株）製）により、160℃での加硫曲線を求め、最低粘度（ML）、加硫度（MH）、誘導時間（T10）および最適加硫時間（T90）を求めた。さらに、取扱い性をつぎの方法により調べた。結果を表2に示す。

【0084】

（加工性）

架橋性エラストマー組成物の混練から架橋操作にわたる取扱いやすさ、たとえば混練時のロールへの巻付きやすさ、切返しのしやすさ、架橋時のエラストマーの流動性などを目視で総合的に評価する。

【0085】

評価は目視によりつぎの基準で行なった。

A：何ら欠点がなく、スムーズに加工操作ができる。

B：殆ど問題ないが、特に混練操作時に多少手間がかかる。

C：混練から架橋操作においてかなり手間がかかるが、何とか加工できる。

D：加工操作条件をかなり厳しくしないと加工できない。

【0086】

このO-リングについてつぎの機械的特性およびDOPアウトガス量を測定した。結果を表2に示す。

【0087】

（機械的特性）

JIS K 6301にしたがって常態物性および圧縮永久歪み（200℃、70時間、25%圧縮）を測定する。

【0088】

（DOP放出ガス量）

O-リング（AS568A-214）をガラスチューブに入れ密封したのち200℃で15分間加熱し、発生したガスを冷却したトラップ管にて採取する。トラップされた物質を急加熱してガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製の

GC-14A、カラム：（株）島津製作所製のUA-15）により分析する。得られたチャートのピーク面積からオーリングより放出されたDOPの量を算出する。

【0089】

実施例 2

実施例 1 における乾式無定形シリカに代えて乾式無定形シリカ微粒子の表面をモノメチルトリクロロシラン（シランカップリング剤）で処理したもの（（株）トクヤマ製のREOLOSIL DM-10。比表面積 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ ）を配合したほかは実施例 1 と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、さらに実施例 1 と同様にしてオーリングに成形した。これらの組成物および成形品の各種の特性を実施例 1 と同様に調べた。結果を表 2 に示す。

【0090】

実施例 3

実施例 1 における無定形シリカに代えてフュームドシリカ微粒子（東京材料製のCab-O-Sil M-7D（圧着グレード）、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ ）を配合したほかは実施例 1 と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、さらに実施例 1 と同様にしてオーリングに成形した。これらの組成物および成形品の各種の特性を実施例 1 と同様に調べた。結果を表 2 に示す。

【0091】

比較例 1

実施例 1 において、乾式無定形シリカとして表面に水酸基を多くもつ乾式無定形シリカ微粒子（（株）トクヤマ製のREOLOSIL QS-40。比表面積 $380\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ）を配合したほかは実施例 1 と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、さらに実施例 1 と同様にしてオーリングに成形した。これらの組成物および成形品の各種の特性を実施例 1 と同様に調べた。結果を表 2 に示す。

【0092】

実施例 4

実施例 1 における乾式無定形シリカに代えて球状合成石英シリカ微粒子の表面をビニルシランカップリング剤で処理したもの（（株）龍森製の 1-FX ビニルシラン、比表面積 $29.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.38 \mu\text{m}$ ）を配合したほかは実施例 1 と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、さらに実施例 1 と同様にして O-リングに成形した。これらの組成物および成形品の各種の特性を実施例 1 と同様に調べた。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 3 】

比較例 2

実施例 4 におけるシランカップリング剤処理球状合成石英シリカ微粒子に代えて、シランカップリング剤処理されていない球状石英シリカ微粒子（（株）龍森製の 1-FX。比表面積 $29.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.38 \mu\text{m}$ ）を配合したほかは実施例 1 と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、さらに実施例 1 と同様にして O-リングに成形した。これらの組成物および成形品の各種の特性を実施例 1 と同様に調べた。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 4 】

【表 2】

表 2

組成 (重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	実施例 4	比較例 2
	100	100	100	100	100	100
架橋性エラストマー	3	3	3	3	3	3
架橋剤	1	1	1	1	1	1
架橋助剤	10	10	10	10	10	10
酸化ケイ素微粒子	A	A	A	A	B	B
加工性						
ML (kg・f)	0.31	0.18	0.32	0.45	0.1	0.11
MH (kg・f)	8.4	8.2	8.15	8.85	6.25	5081
T10 (分間)	0.6	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7
T90 (分間)	1.3	1.4	1.2	1	1.3	1.2
常態物性						
M100 (kg・f)	124	107	128	153	101	79
引張強度 (kg・f)	220	212	233	213	182	170
伸び (%)	135	148	138	127	125	155
硬度 (JIS A)	80	80	80	82	71	74
圧縮永久歪み	17	16	11	17	12	12
DOP放出量 (ppb)	0.92	0.41	0.00	7.00	0.31	3.95

【0095】

実施例 5 (耐プラズマ性：重量減少)

実施例 1～3 および比較例 1 ならびに実施例 4 および比較例 2 でそれぞれ製造したオーリング (AS-568A-214) をガラス製のシャーレに入れ窒素雰囲気にて 150℃ で 60 分間加熱し、サンプルを作製した。

【0096】

このサンプルについて、つぎの条件下でプラズマ照射処理を施し、照射前後の重量減少（重量%）を測定して重量変化を調べた。結果を表3に示す。

【0097】

使用プラズマ照射装置：

マーチ・インスツルメンツ（March Instruments）社製の
PX-1000

【0098】

照射条件：

酸素（ O_2 ）プラズマ照射処理

ガス流量：200 s c c m

R F 出力：400 W

圧力：300 ミリトール

エッチング時間：1 時間、2 時間、3 時間

周波数：13.56 MHz

CF_4 プラズマ照射処理

ガス流量：200 s c c m

R F 出力：400 W

圧力：300 ミリトール

エッチング時間：1 時間、2 時間、3 時間

周波数：13.56 MHz

【0099】

照射操作：

プラズマ照射装置のチャンバー内の雰囲気安定させるために、チャンバー前処理として5分間かけて実ガス空放電を行なう。ついでサンプルを入れたシャーレをR F電極の中心部に配置し、上記の条件で照射する。

【0100】

重量測定：

シャルトリウス（Sartorius）・GMBH（株）製の電子分析天秤2

0.06MPEを使用し、0.01mgまで測定し0.01mgの桁を四捨五入する。

【0101】

サンプルは1種類につき3個使用し、平均で評価する。

【0102】

【表3】

表 3

サンプル	重量減少 (重量%)					
	酸素プラズマ			CF ₄ プラズマ		
	照射時間 (時間)			照射時間 (時間)		
	1	2	3	1	2	3
比較例 1	0.25	0.33	0.39	0.13	0.23	0.32
実施例 1	0.21	0.28	0.33	0.12	0.21	0.30
実施例 2	0.18	0.24	0.28	0.10	0.18	0.24
実施例 3	0.21	0.29	0.36	0.12	0.23	0.29
比較例 2	0.23	0.32	0.40	0.12	0.18	0.26
実施例 4	0.22	0.33	0.41	0.10	0.17	0.24

【0103】

実施例 6 (耐プラズマ性：パーティクル発生数)

実施例 1～3 および比較例 1 ならびに実施例 4 および比較例 2 でそれぞれ製造したオーリング (AS-568A-214) についてつぎの方法で耐プラズマ性 (パーティクル発生数) を調べた。結果を表 4 に示す。

【0104】

(耐プラズマ性試験：パーティクル発生数)

(株) サムコインターナショナル研究所製のプラズマドライクリーナ モデル PX-1000 を用い、真空圧 50mTorr、酸素または CF₄ 流量 200cc/分、電力 400W、周波数 13.56MHz の条件で酸素プラズマまたは CF₄ プラズマを発生させ、この酸素プラズマまたは CF₄ プラズマを試料 (オーリング) に対してリアクティブイオンエッチング (RIE) 条件で 3 時間照射する。照射後、試料を 25℃ で 1 時間超純水中で超音波をかけて遊離しているパーテ

イクルを水中に取り出し、粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以上のパーティクルの数（個／リットル）を微粒子測定器法（センサー部に流入させたパーティクルを含む超純水に光を当て、液中パーティクルカウンターによりその透過光や散乱光の量を電氣的に測定する方法）により測定する。なお、表4において、オーリングの単位面積（ cm^2 ）あたりのパーティクル数に換算した値をカッコ内に併せて示す。

【0105】

【表4】

表 4

サンプル	パーティクル数（ $\times 10^4$ 個／リットル）		
	照射前	酸素プラズマ1時間照射後	CF_4 プラズマ1時間照射後
比較例1	7.6	32.9(25.3)	11.3(3.7)
実施例1	5.2	30.9(25.7)	21.7(16.5)
実施例2	8.4	24.6(16.2)	46.3(37.9)
実施例3	8.6	13.2(4.6)	8.5(0)
比較例2	5.4	47.2(41.8)	48.5(43.1)
実施例4	5.4	47.7(42.3)	29.3(23.9)

【0106】

【発明の効果】

本発明の表面水酸基密度が小さくDOP吸着量も少ない酸化ケイ素微粒子を配合した架橋性エラストマー組成物は、機械的特性に優れ、アウトガス量が少なく極めてクリーンな半導体製造装置用の成形品材料として好適なエラストマー成形物である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的特性に優れ、DOPなどのアウトガス量が少なく極めてクリーンな半導体製造装置用の成形品材料として好適な架橋性エラストマー組成物を提供する。

【解決手段】 架橋性エラストマー成分と酸化ケイ素微粒子を含む架橋性エラストマー組成物であって、該酸化ケイ素微粒子がその表面に 100×10^{19} 個/g 以下の水酸基をもち、ジオクチルフタレート吸着量が $8 \mu\text{g/g}$ 酸化ケイ素以下であり、かつ平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下である酸化ケイ素微粒子である組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名 ダイキン工業株式会社

